

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-55341

(P2003-55341A)

(43)公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 7 C 381/00		C 0 7 C 381/00	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 4 H 0 0 6
	7/038		6 0 1
	7/039		6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 33 頁)			

(21)出願番号 特願2001-248430(P2001-248430)

(22)出願日 平成13年8月17日(2001.8.17)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 白木 真司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 横山 健一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

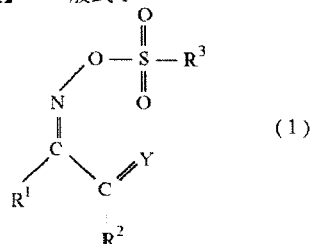
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スルホニル構造を有する化合物、それを用いた感放射線性酸発生剤、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 遠紫外線等の活性放射線に感応する酸発生剤として有用で、優れたレジストパターンを可能にするスルホニル構造を有する化合物、それを用いた感放射線性酸発生剤並びに化学増幅型のポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 I



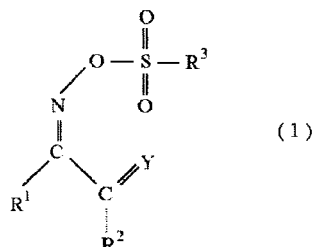
構造を有する化合物。一般式 I の化合物の具体例には 2-メトキシイミノ-1-インダノンオキシム-1-プロパンスルホネートがある。

[R¹ ~ R³ は独立に水素、C 1 ~ 20 の置換/非置換のアルキル若しくはアルケニル基、置換/非置換のアリール若しくはヘテロアリール基を示し、Y は酸素、硫黄、=N-R⁴ 基、=N-OR⁴ 基、=N-N-R⁵ 基等 (R⁴ と R⁵ は R¹ ~ R³ と同じ。)] のスルホニル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】

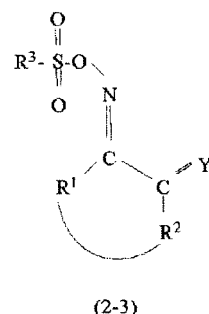
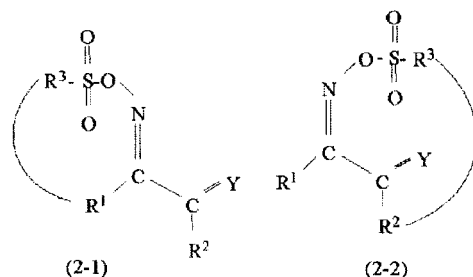


【式中、 R^1 および R^2 は、独立に、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3～20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1～20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 R^3 は、 $-R'$ 基、 $-OR'$ 基、 $-SR'$ 基または $-N(R')_2$ 基を示し、 Y は酸素原子、硫黄原*

*子、 $=N-R'$ 基、 $=N-OR'$ 基、 $=N-OC(R')_2$ 基、 $=N-N(R')_2$ 基、 $=C(R')_2$ 基、 $=N-OCO-R'$ 基、 $=N-OCO-OR'$ 基、 $=N-OCO-SR'$ 基、 $=N-OCO-N(R')_2$ 基、 $=N-OSO_2-OR'$ 基、 $=N-OSO_2-SR'$ 基または $=N-OSO_2-N(R')_2$ 基を示す。

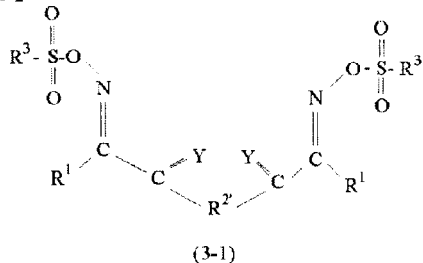
(ここで R' は、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3～20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1～20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示す。ただし、同一の窒素原子または炭素原子に結合した2つの R' は、相互に結合してヘテロ原子を含んでも良い環を形成しても良い。) ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも2つが互いに結合して下記式(2-1)、(2-2)および(2-3)

【化2】

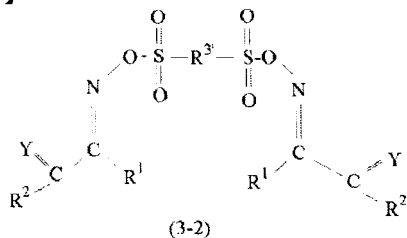


に示すように環状構造を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、または R^3 は下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)

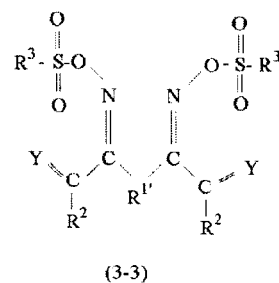
【化3】



【化4】



【化5】



(式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、または $R^{3'}$ は、別々の分子に属する2個 R^1 、 R^2 、または R^3 から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2価の基である。) に示すように、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、または $R^{3'}$ となって、これらを介して二量体を形成していてもよい。] で表されるスルホニル構造を有する化合物。

【請求項2】 請求項1に記載の一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤。

【請求項3】 (A) 請求項1に記載の一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び

(B) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であって、該酸解離性基が解離したと

きにアルカリ可溶性となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 請求項1記載の一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、および(D) 酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F₂エキシマレーザ、EUV等の(超)遠紫外線、シンクロトン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線による微細加工に適した化学増幅型レジストとして使用されるスルホニル構造を有する化合物、それを用いた感放射線性酸発生剤、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.30μm以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

【0003】そこで、0.30μm以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、F₂エキシマレーザ(波長157nm)、EUV(波長13nm等)、電子線等が注目されている。

【0004】前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物(以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。)が数多く提案されている。化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が開示されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシ基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、そ

の結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0005】しかしながら、デバイスの設計寸法がサブハーフミクロン以下であり、線幅制御をより精密に行う必要がある場合には、解像性能が優れているだけでなく、レジストパターン形成後の膜表面の平滑性に優れていることも重要となってきた。膜表面の平滑性に劣る化学増幅型レジストを用いると、エッチングなどの処理により、基板にレジストパターンを転写する際に、膜表面の凹凸形状(以下、「ナノエッジラフネス」という)が基板に転写されて、寸法精度が低下し、最終的にデバイスの電気特性が損なわれることになる。(J. Photopolym. Sci. Tech. p571, 1998; Proc. SPIE Vol.3333, p313; Proc. SPIE Vol.3333, p634; J. Vac. Sci. Technol. B16(1), 1998, p69 参照)。

【0006】そこで、解像性能に優れ、かつナノエッジラフネスの小さい、より優れた化学増幅型レジストおよび上記性能を発現する感放射線性酸発生剤の開発が強く求められてきた。

【0007】

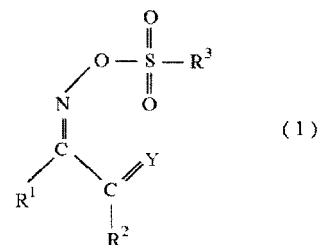
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザあるいはF₂エキシマレーザ、EUVに代表される遠紫外線、あるいは電子線に感応する酸発生剤として、優れた熱安定性ならびに保存安定性を有し、表面ならびに側壁の平滑性に優れたレジストパターンを得ることができるスルホニル構造を有する化合物、それを用いた感放射線性酸発生剤、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、後述する特定の化合物およびこれを用いた樹脂組成物が上記問題を解決することができるものであることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明は、第1に

【0009】下記一般式(1)

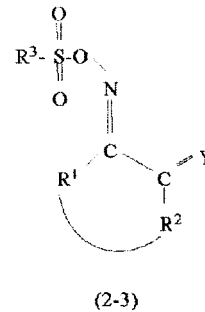
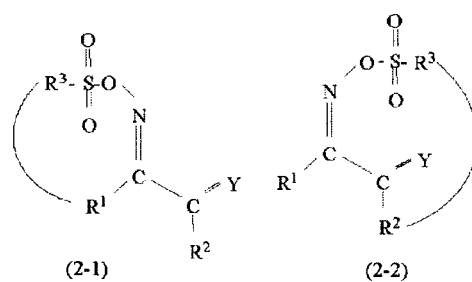
【化6】



【0010】[式中、R¹ および R² は、独立に、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3~20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1~20のアルケニル基、置換若し

くは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 R^3 は、 $-R'$ 基、 $-OR'$ 基、 $-SR'$ 基または $-N(R')_2$ 基を示し、Yは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R'$ 基、 $=N-OR'$ 基、 $=N-OC(R')_2$ 基、 $=N-N(R')_2$ 基、 $=C(R')_2$ 基、 $=N-OCO-R'$ 基、 $=N-OCO-OR'$ 基、 $=N-OCO-SR'$ 基、 $=N-OCO-N(R')_2$ 基、 $=N-OSO_2-OR'$ 基、 $=N-OSO_2-SR'$ 基または $=N-OSO_2-N(R')_2$ 基を示す。(ここで R' は、水素原子、炭素原子数1~2

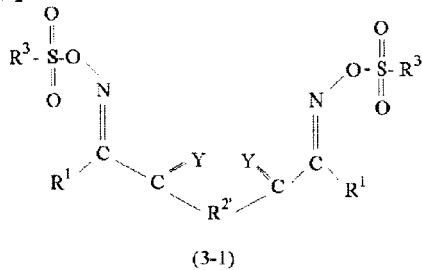
0の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3~*



に示すように環状構造を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、または R^3 は下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)

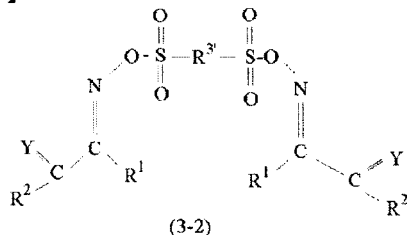
【0012】

【化8】



【0013】

【化9】



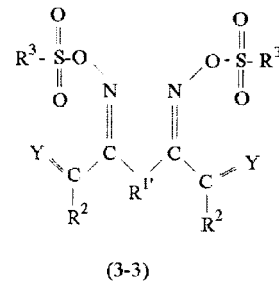
【0014】

【化10】

*20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示す。ただし、同一の窒素原子または炭素原子に結合した2つの R' は、相互に結合してヘテロ原子を含んでも良い環を形成しても良い。)ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも2つが互いに結合して下記式(2-1)、(2-2)および(2-3)

【0011】

【化7】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、または R^3 は、別々の分子に属する2個 R^1 、 R^2 、または R^3 から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2価の基である。)に示すように、 R^1 、 R^2 、または R^3 となって、これらを介して二量体を形成していてもよい。]で表されるスルホニル構造を有する化合物を提供する。第2に、一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤を提供する。第3に、

(A)一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び(B)酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物を提供する。第4に、(A)一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(C)アルカリ可溶性樹脂、および(D)酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【0015】

50 【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔スルホニル構造を有する化合物〕一般式(1)で表わされるスルホニル構造を有する化合物(第一発明)について説明する。

【0016】一般式(1)において、 R^1 および R^2 は、独立に、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3~20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 R^3 は、 $-R'$ 基、 $-OR'$ 基、 $-SR'$ 基または $-N(R')_2$ 基を示し、Yは酸素原子、硫黄原子、 $=N-R'$ 基、 $=N-OR'$ 基、 $=N-OC(R')_2$ 基、 $=N-N(R')_2$ 基、 $=C(R')_2$ 基、 $=N-OCO-R'$ 基、 $=N-OCO-OR'$ 基、 $=N-OCO-SR'$ 基、 $=N-OCO-N(R')_2$ 基、 $=N-OSO_2-OR'$ 基、 $=N-OSO_2-SR'$ 基または $=N-OSO_2-N(R')_2$ 基を示す。ここで R' は、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3~20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示す。ただし、同一の窒素原子または炭素原子に結合した2つの R' は、相互に結合してヘテロ原子を含んでも良い環を形成しても良い。

【0017】炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基としては直鎖状、分岐状若しくは環状のもの何れでもよく、これらのうち直鎖状および分岐状アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコシル基、 i -プロピル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

【0018】炭素原子数3~20の置換若しくは非置換の脂環族基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、3-フルオロシクロペンチル

基、3-トリフルオロメチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、3-メトキシシクロペンチル基、3-カルボキシシクロペンチル基、3-メチルカルボニルシクロペンチル基、3-メトキシカルボニルシクロペンチル基、3-ジメチルアミノシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-フルオロシクロヘキシル基、4-トリフルオロメチルシクロヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、4-カルボキシシクロヘキシル基、4-メチルカルボニルシクロヘキシル基、4-メトキシカルボニルシクロヘキシル基、4-ジメチルアミノシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、カンフォロイル基、イソカンフォロイル基、テトラシクロドデセニル基、テトラシクロドデセニルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、メチルアダマンチル基、トリシクロドデセニル基、トリシクロドデセニルメチル基、メシチル基、ビシクロ

〔3. 3. 0〕オクチル基等が挙げられる。炭素原子数1~20のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基等が挙げられる。

【0019】置換若しくは非置換のアリール基およびヘテロアリール基としては、フェニル基、ベンジル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、 o -トルイル基、 m -トルイル基、 p -トルイル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-メチルカルボニルフェニル基、4-メトキシカルボニルフェニル基、4-ジメチルアミノカルボニルフェニル基、1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-カルボキシ-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、9-アントラセニル基等が挙げられる。

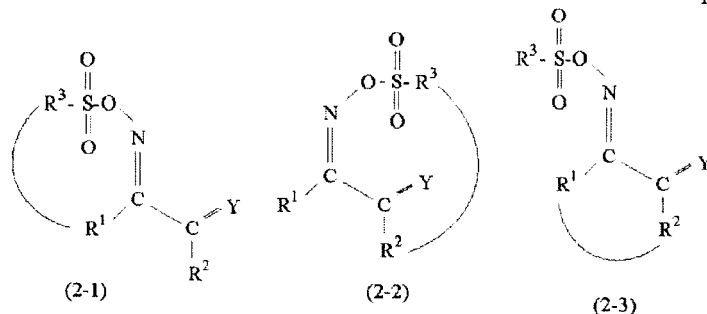
【0020】ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも2つが互いに結合して下記式(2-1)、(2-2)および(2-3)

【化11】

(6)

9

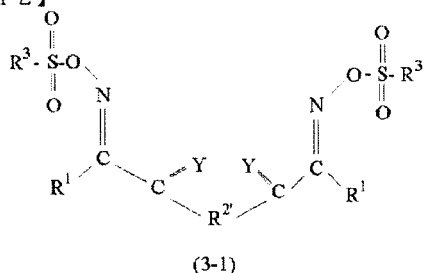
10



に示すように環状構造を形成していてもよく、R¹、R²、またはR³は下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)

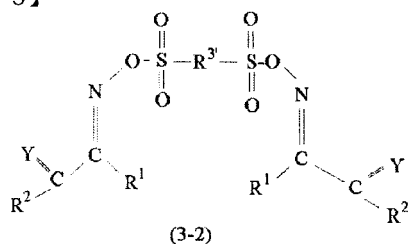
【0021】

【化12】



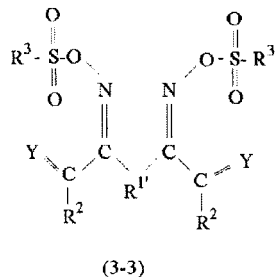
【0022】

【化13】



【0023】

【化14】



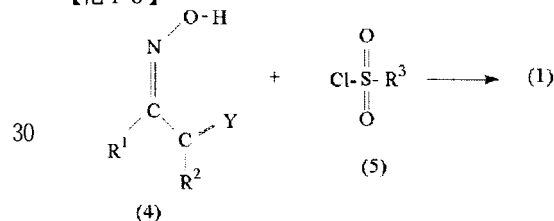
(式中、R^{1'}、R^{2'}、またはR^{3'}は、別々の分子に属する2個R¹、R²、またはR³から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2価の基である。)に示すように、R^{1'}、R^{2'}、またはR^{3'}となって、これらを介して二量体を形成していてもよい。

【0024】 [スルホニル構造を有する化合物の合成]

一般式(1)で表わされるにスルホニル構造を有する化合物は次のようにして合成される。一般式(1)で表わされるにスルホニル構造を有する化合物は、溶媒中で塩基の存在下、式(4)で示されるオキシム化合物と、式(5)で示されるスルホン酸クロリドから、公知のスルホン酸エステルの合成法(例えば、K. Hattori, Y. Matsumura, T. Miyazaki, K. Maruoka, and H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7368に記載されている)で合成できる。これらの反応は、通常、非プロトン性有機溶媒、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ピリジン、DMF、DMSO中で、塩基性触媒、例えば、3級アミン(トリエチルアミン等)やピリジン等の存在下で行う。反応温度は、通常、-35~50℃、好ましくは、-20~25℃である。

【0025】

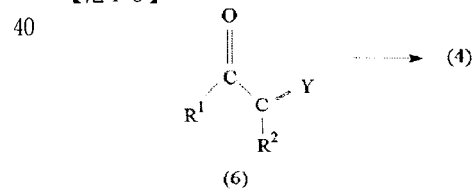
【化15】



[式中、R¹、R²、R³およびYは前記のとおり。]式(4)で示されるオキシム化合物は、公知のオキシム化合物の合成法で合成できる。例えば式(6)で示すケトン化合物から合成できる。

【0026】

【化16】



[式中、R¹、R²およびYは前記のとおり。]一般式(1)で表わされるスルホニル構造を有する化合物の好ましい具体例として次に示すものが挙げられる。

【0027】・Yが=N-R'基、=N-OR'基、=N-OC(R')₂基、=N-N(R')₂基、=N-

50

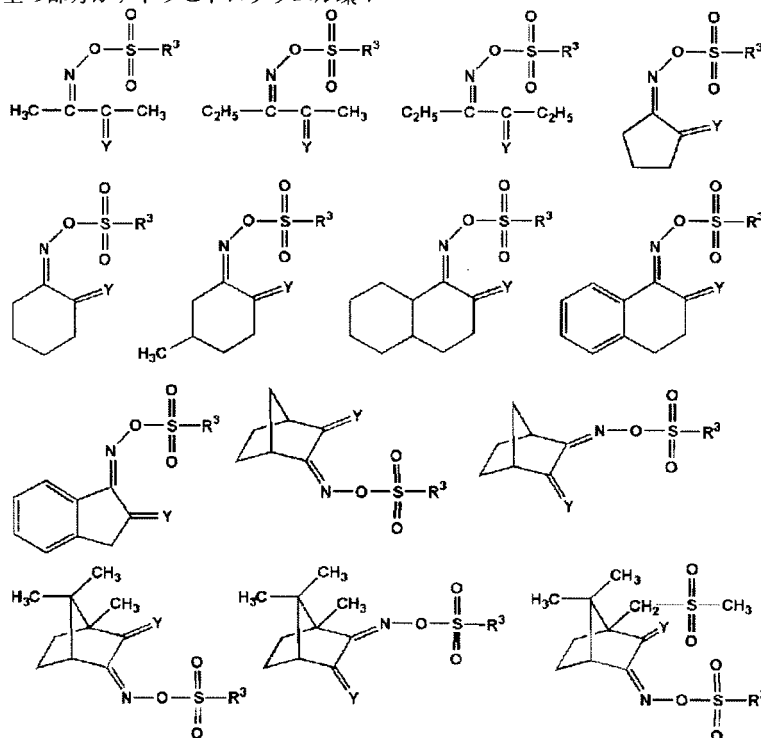
11

OCO-R' 基、=N-OCO-OR' 基、=N-OCO-SR' 基、=N-OCO-N(R')₂ 基、=N-OSO₂-OR' 基、=N-OSO₂-SR' 基または =N-OSO₂-N(R')₂ 基である場合。(ただし、Yが=N-OR' 基である場合は、R' はメチル基、エチル基、t-ブチル基またはベンジル基であることが好ましく、Yが=N-OC(R')₂ 基である場合は、-C(R')₂ 基の部分がテトラヒドロフラン環*

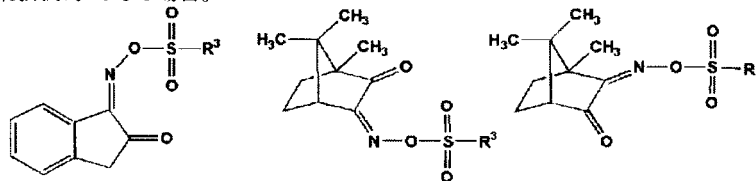
12

*を形成している基であることが好ましく、Yが=N-OCO-R' 基または=N-OCO-OR' 基、の場合は、R' はt-ブチル基であることが好ましく、Yが=N-OCO-N(R')₂ 基または=N-OSO₂-N(R')₂ 基の場合は、R' は、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましい。)

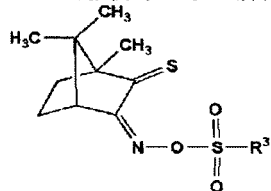
【0028】



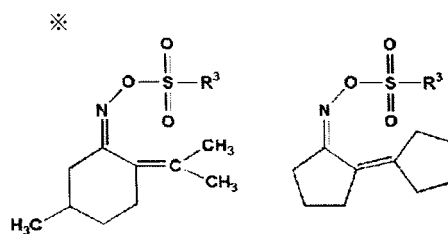
【0029】・Yが酸素原子である場合。



【0030】・Yが硫黄原子である場合。

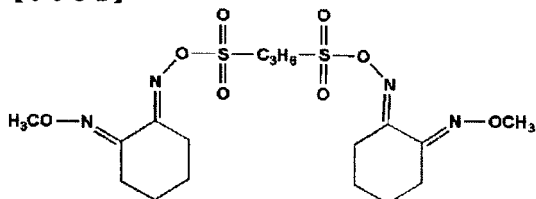
※【0031】・Yが-C(R')₂ 基である場合。

40



なお、上記式(3-1)および(3-2)で表される二量体としては、上記化合物を二量化した化合物を全て挙げることができる。また、上記式(3-2)で表される二量体としては、下記式で表される化合物が好ましい。

【0032】



なお、本発明における R^3 としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、カンフォロイル基、トリル基、トリフルオロメチル基、および $N(R')_2$ 基として $-N(CH_3)_2$ 、基もしくは $-NH-C_2H_5$ 基が好ましいものとして挙げられる。

【0033】〔感放射線性酸発生剤〕本発明の感放射線性酸発生剤(第2発明)は、前記一般式(1)で表わされるスルホニル構造を有する化合物を含有するものであり、このスルホニル構造を有する化合物は1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】〔ポジ型感放射線性樹脂組成物〕本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物(第3発明)は、(A)一般式(1)で表される前記スルホニル構造を有する化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び後述する(B)酸解離基で保護されたアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有してなる。

〔ネガ型感放射線性樹脂組成物〕本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物(第4発明)は、(A)前記一般式

(1)で表わされるスルホニル構造を有する化合物を含有する感放射線性酸発生剤、後述する(C)アルカリ可溶性樹脂、及び後述する(D)酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物(架橋剤)を含有してなる。

【0035】〔(B)酸解離性基含有樹脂〕第3発明において用いられる成分(B)は、酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂(B)」という。)である。この酸解離性基含有樹脂(B)は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば、後述する式(9-1)~(9-4)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂(B)を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜

からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂(B)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0036】酸解離性基含有樹脂(B)における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -プロポキシカルボニルメチル基、 i -プロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0037】また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1- n -プロポキシカルボニルエチル基、1- i -プロポキシカルボニルエチル基、1- n -ブトキシカルボニルエチル基、1- t -ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0038】また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、 i -プロピル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、 i -プロピルジメチルシリル基、メチルジ- i -プロピルシリル基、トリ- i -プロピルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基、メチルジ- t -ブチルシリル基、トリ- t -ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル

ル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。

【0039】また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリーイソプロピルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ*t*-ブチルゲルミル基、トリー*t*-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0040】また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレル基、ピバロイル基、イソバレル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0041】さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフランニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。これらの酸解離性基のうち、*t*-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフランニル基等が好ましい。

【0042】酸解離性基含有樹脂(B)における酸解離性基の導入率(酸解離性基含有樹脂(B)中の保護されていない酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入され

るアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入する方法のほか、酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、(共)重合する方法、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分を、場合により1種以上の他の重縮合成分と共に、(共)重縮合する方法等によって製造することができる。

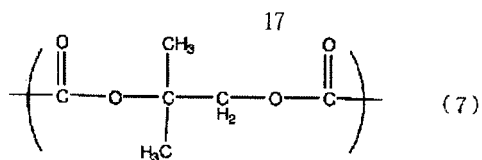
【0043】前記酸解離性基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、後述する式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位に対応する単量体中のフェノール性水酸基あるいはカルボキシル基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができ、また前記他の重合性不飽和単量体としては、例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂について例示した他の重合性不飽和単量体と同様の化合物を挙げることができる。さらに、前記酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分としては、例えば、後述する式(9-4)で表される繰返し単位に対応する重縮合成分中のフェノール性水酸基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができる。

【0044】酸解離性基含有樹脂を製造する際の酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の(共)重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができ、また酸解離性基を有する重縮合成分の(共)縮合は、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

【0045】酸解離性基含有樹脂には、場合により、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体を用いて、分岐構造を導入することもできる。このような多官能性単量体としては、例えば、特開平8-316888に記載されているような多官能性(メタ)アクリレート類や、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン等の多官能性芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。前記多官能性単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。多官能性単量体として、例えば、1, 1-ジメチルエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートをを用いる場合、下記式(7)で表される酸解離性の分岐構造が酸解離性基含有樹脂に導入される。

【0046】

【化17】

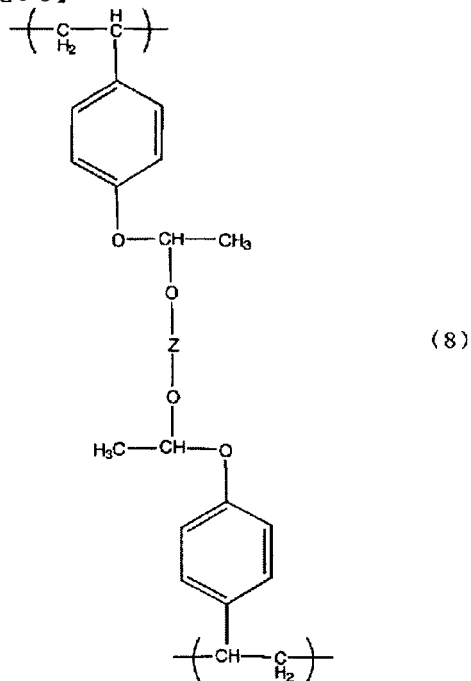


また、酸解離性基含有樹脂がフェノール性水酸基を有する場合、該フェノール性水酸基と1種以上のジビニルエーテル化合物とを反応させることにより、アセタール性架橋基による分岐構造を酸解離性基含有樹脂に導入することができる。

【0047】このような分岐構造を与えるジビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジビニルエーテル等を挙げることができる。前記アセタール性架橋基による分岐構造の例としては、下記式(8)で表される酸解離性の分岐構造を挙げることができる。

【0048】

【化18】



〔式(8)において、Zは2価の有機基を示す。〕

【0049】酸解離性基含有樹脂中における多官能性単量体および／またはアセタール性架橋基による分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される酸解離性基含有樹脂の種類により一概には規定できないが、全繰返し単位に対して、10モル%以下であることが好ましい。

【0050】第3発明における酸解離性基含有樹脂としては、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を前記酸解

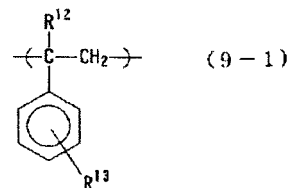
離性基で置換した樹脂、p-ヒドロキシスチレンおよび／またはp-ヒドロキシ-α-メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および／またはカルボキシル基の水素原子の一部または全部を前記酸解離性基で置換した樹脂や、これらの樹脂に前記分岐構造を導入した樹脂等が好ましい。

【0051】酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「Mw」という。)は、次のとおりである。分岐構造をもたない酸解離性基含有樹脂の場合、Mwは、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。また、分岐構造を有する酸解離性基含有樹脂の場合、Mwは、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。酸解離性基含有樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0052】〔(C)アルカリ可溶性樹脂〕第4発明において成分(C)として使用されるアルカリ可溶性樹脂(以下、「アルカリ可溶性樹脂(C)」という)は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。アルカリ可溶性樹脂(C)としては、例えば、下記式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式(9-4)で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0053】

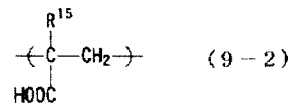
【化19】



〔式(9-1)において、R¹²は水素原子またはメチル基を示し、R¹³は-OH、-COOH、-R¹⁴COOH、-OR¹⁴OOHまたは-OCOR¹⁴COOH(但し、R¹⁴は-(CH₂)_gを示し、gは1~4の整数である。)を示す。〕

【0054】

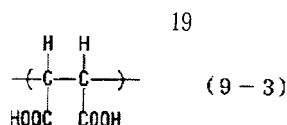
【化20】



〔式(9-2)において、R¹⁵は水素原子またはメチル基を示す。〕

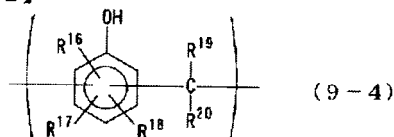
【0055】

【化21】



【0056】

【化22】



〔式(9-4)において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示す。〕

【0057】アルカリ可溶性樹脂(C)が付加重合系樹脂の場合、前記式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体の重合性二重結合部分が付加重合に参加して生成する単位を挙げることができる。

【0058】前記付加重合系樹脂は、例えば式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位に対応する各単量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。これらの(共)重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の従来公知である重合方法により実施することができる。

【0059】また、アルカリ可溶性樹脂(C)が重縮合系樹脂の場合、前記式(9-4)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式(9-4)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成し得る重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶剤との

混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

【0060】前記フェノール類としては、例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

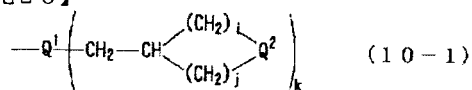
【0061】アルカリ可溶性樹脂(C)中の式(9-1)~(9-4)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。アルカリ可溶性樹脂(C)のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変化するが、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。また、アルカリ可溶性樹脂(C)のMw/Mnは、通常、1~10、好ましくは1~5である。

【0062】アルカリ可溶性樹脂(C)は、式(9-1)、式(9-4)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式(9-1)、式(9-4)等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂(C)のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。アルカリ可溶性樹脂(C)としては、特に、ポリ(ヒドロキシルスチレン)、ヒドロキシルスチレン/ヒドロキシ- α -メチルスチレン共重合体、ヒドロキシルスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。アルカリ可溶性樹脂(C)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0063】〔(D)架橋剤〕第4発明において用いられる成分(D)は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂(C)を架橋し得る化合物(以下、「架橋剤(D)」という。)である。架橋剤(D)としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂(C)との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。架橋剤(D)における前記架橋性置換基としては、例えば、下記式(10-1)~(10-5)で表される基を挙げることができる。

【0064】

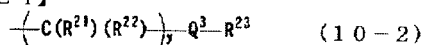
【化23】



〔式(10-1)において、kは1または2であり、 Q^1 は、k=1のとき、単結合、-O-、-S-、-COO- もしくは-NH-を示すか、またはk=2のとき、3価の窒素原子を示し、 Q^2 は-O- または-S- を示し、iは0~3の整数、jは1~3の整数で、i+j=1~4である。〕

【0065】

【化24】



〔式(10-2)において、 Q^3 は-O-、-COO- または-CO-を示し、 R^{21} および R^{22} は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示し、 R^{23} は炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数6~12のアリール基または炭素原子数7~14のアラルキル基を示し、yは1以上の整数である。〕

【0066】

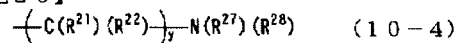
【化25】



〔式(10-3)において、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示す。〕

【0067】

【化26】



〔式(10-4)において、 R^{21} および R^{22} は式(10-2)の R^{21} および R^{22} と同義であり、 R^{27} および R^{28} は独立に炭素原子数1~5のアルキル基を示し、yは1以上の整数である。〕

【0068】

【化27】



〔式(10-5)において、 R^{21} および R^{22} は式(10-2)の R^{21} および R^{22} と同義であり、 R^{29} は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3~8員環を形成する2価の有機基を示し、yは1以上の整数である。〕

【0069】このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルオキシ基、グリシジルオキシカルボニル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメ

チル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。

【0070】架橋剤(D)としては、上記の架橋性置換基を有する、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0071】これら架橋剤(D)のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物はMX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。

【0072】架橋剤(D)としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂(C)中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤(D)としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂(C)の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂(C)中の全酸性官能基に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターン蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾

向があり、一方60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。

【0073】第4発明における架橋剤(D)としては、特に、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物、具体的には、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ジメトキシメチルウレア等が好ましい。第4発明において、架橋剤(D)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0074】第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も、レジストの所望の特性に応じて変化するが、それらの例を示すと、次のとおりである。第3発明における酸発生剤

(A)の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)100重量部に対して、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0075】次に、第4発明において、酸発生剤(A)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

また、架橋剤(D)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、5~95重量部、好ましくは15~85重量部、特に好ましくは20~75重量部である。この場合、架橋剤(D)の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。

【0076】第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸発生剤(A)以外の感放射線性酸発生剤

(以下、「他の酸発生剤」という。)、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。また、第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらにアルカリ可溶性樹脂(C)および/または酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤を配合することができ、また第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらに酸解離性基含有樹脂(B)を配合することができる。

【0077】[他の酸発生剤] 前記他の酸発生剤としては、例えば、スルホンイミド化合物、オニウム塩化合

物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。以下に、これらの他の酸発生剤の例を示す。

【0078】スルホンイミド化合物；スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0079】N-(n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0080】N-(p-トルエンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0081】N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)

10

20

30

40

50

シ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0082】N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0083】N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0084】N-(ナフタレンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ナフタレンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-[(5-メチル-5-メトキシカルボニル) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルホニルオキシ] スクシンイミド、N-[(5-メチル-5-メトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

【0085】N-(ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0086】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0087】オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0088】ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0089】ジ(*p*-トルイル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(*p*-トルイル)ヨードニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(*p*-トルイル)ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ジ(*p*-トルイル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(*p*-トルイル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(*p*-トルイル)ヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ジ(*p*-トルイル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(*p*-トルイル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート

ト、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムn-
オクタンシルホネート、4-メトキシフェニル・フェニ
ルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンシルホ
ネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム
4-トリフルオロメチルベンゼンシルホネート、4-メ
トキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロベ
ンゼンシルホネート。

【0094】ジ（4-クロロフェニル）ヨードニウムピ
レンスルホネート、ジ（4-クロロフェニル）ヨードニ
ウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（4-クロ
ロフェニル）ヨードニウムp-トルエンスルホネート、
ジ（4-クロロフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホ
ネート、ジ（4-クロロフェニル）ヨードニウム10-
カンファースルホネート、ジ（4-クロロフェニル）ヨ
ードニウムn-オクタンスルホネート、ジ（4-クロロ
フェニル）ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼ
ンスルホネート、ジ（4-クロロフェニル）ヨードニウ
ム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ
（4-クロロフェニル）ヨードニウムパーフルオロベン
ゼンスルホネート、

【0095】ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムピレンスルホネート、ジナフチルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジナフチルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジナフチルヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジナフチルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0096】ビフェニレンヨードニウムピレンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムn-ドデシルベンゼン

【0093】4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムピレンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート

p-トルイルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウムn-オクタンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0104】フェニル・テトラメチレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0105】4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムピレンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0106】フェニル・ビフェニレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム10-カンファースルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0107】(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニ

ルスルホニウムピレンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0108】4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ピレンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(n-ドデシルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(p-トルエンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(10-カンファースルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(n-オクタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(パーフルオロベンゼンスルホネート)等を挙げることができる。

【0109】スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホン)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0110】スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジオトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾインn-オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾインドデ

シルスルホネート等を挙げることができる。

【0111】ジスルホニルジアゾメタン化合物：ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス（4-t-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-クロロベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、（シクロヘキシルスルホニル）（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1-メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ [5. 5] ドデカン-8-スルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] デカン-7-スルホニル）ジアゾメタン等を挙げることができる。

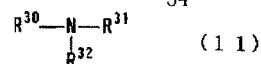
【0112】ヒドラジンスルホネート化合物：ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス（ベンゼン）スルホニルヒドラジン、ビス（p-トルエン）スルホニルヒドラジン、ビス（n-プロパン）スルホニルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

【0113】これらの他の酸発生剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。他の酸発生剤の配合割合は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸発生剤（A）と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、好ましくは95重量部以下、さらに好ましくは90重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の配合割合が95重量部を超えると、本発明における所期の効果が低下する傾向がある。

【0114】【酸拡散制御剤】第3発明および第4発明においては、さらに、露光により酸発生剤（A）あるいは他の酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（11）

【0115】

【化28】



〔式（11）において、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は独立に水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体（以下、「含窒素化合物（III）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

【0116】含窒素化合物（I）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

【0117】含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2'-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 4-ビス [1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル] ベンゼン、1, 3-ビス [1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル] ベンゼン等を挙げることができる。

【0118】含窒素化合物（III）としては、例えば、ポ

リエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0119】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0120】前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0121】これら含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環式化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環式化合物の中では、イミダゾール類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂

(B)またはアルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは0.001~10重量部、特に好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下する恐れがある。

【0122】[界面活性剤] 前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性

のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。

【0123】前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業製)、エフトップ(トーケムプロダクツ製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フロラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

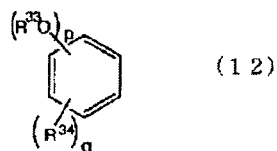
【0124】[増感剤] 前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。これらの増感剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0125】また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルボン等を挙げることができる。

【0126】[溶解性制御剤] 溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を有する化合物、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基(以下、「酸解離性置換基」という。)で置換した化合物等を挙げることができる。前記酸解離性置換基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂について例示した置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環状酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(12)~(16)で表される化合物等を挙げることができる。

【0127】

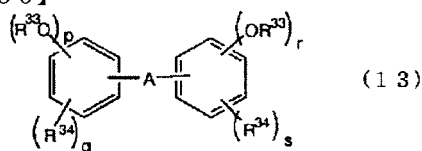
【化29】



〔式(10)において、 R^{33} は水素原子または酸解離性置換基を示し、複数存在する R^{33} は相互に同一でも異なってもよく、 R^{34} は炭素原子数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在する R^{34} は相互に同一でも異なってもよく、 p は1以上の整数、 q は0以上の整数で、 $p+q \leq 6$ を満たす。〕

【0128】

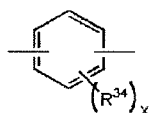
【化30】



〔式(11)において、 R^{33} および R^{34} は式(10)と同義であり、 A は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{35})(R^{36})-$ (但し、 R^{35} および R^{36} は相互に独立に水素原子、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数2~11のアシル基、フェニル基もしくは1-ナフチル基を示す。)または下記式で表される基

【0129】

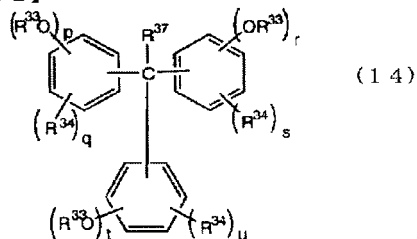
【化31】



(但し、 R^{34} は前記に同じであり、 x は0~4の整数である。)を示し、 p 、 q 、 r および s はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$ を満たす。〕

【0130】

【化32】

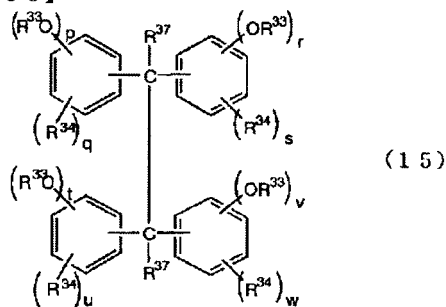


〔式(14)において、 R^{33} および R^{34} は式(12)と同義であり、 R^{37} は水素原子、炭素原子数1~4の直鎖状

もしくは分岐状のアルキル基またはフェニル基を示し、 p 、 q 、 r 、 s 、 t および u はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$ を満たす。〕

【0131】

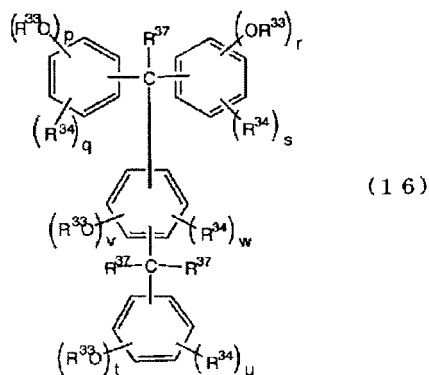
【化33】



〔式(15)において、 R^{33} および R^{34} は式(12)と同義であり、 R^{37} は式(14)と同義であり、複数存在する R^{37} は相互に同一でも異なってもよく、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v および w はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 5$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ を満たす。〕

【0132】

【化34】



〔式(16)において、 R^{33} および R^{34} は式(12)と同義であり、 R^{37} は式(14)と同義であり、複数存在する R^{37} は相互に同一でも異なってもよく、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v および w はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ を満たす。〕

これらの溶解制御剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0133】〔溶剤〕第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、使用時に、固形分濃度が例えば5~50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

【0134】前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができる、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N、N-ジアルキルホルムアミド類、N、N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 γ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0135】このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブ

20
 20
 30
 40
 50

ロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n -ブ

ロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -プロピル、乳酸 i -プロピル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n -プロピル、酢酸 n -ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

【0136】これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノ

ン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。前記溶剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ n -ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0137】[レジストパターンの形成]第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理(以下、この加熱処理を「PB」という。)を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等が挙げられるが、遠紫外線および荷電粒子線が好ましく、特に、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)および電子線が好ましい。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0138】露光後は、レジストの見掛けの感度を向上させるために、加熱処理(以下、この加熱処理を「PEB」という。)を行うことが好ましい。この場合の加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変化するが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

【0139】アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカ

り性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0140】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら

【0141】[スルホニル構造を有する化合物の合成] 合成例1

反応フラスコ内で、2-インダノン26gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、亜硝酸イソベンチル23gを加えて攪拌しながら、4M塩化水素ジオキサン溶液100mlをゆっくり滴下した。滴下後30分攪拌したのち蒸留水1Lを加え、ロータリーエバポレーターでテトラヒドロフランを留去し、反応生成物を沈殿させた。得られた固体を分離し、これをジクロロメタン100mlに溶解し、溶解しなかった固形分はろ過して除去した。その後反応生成物のジクロロメタン溶液に、n-ヘキサン500mlを加えて反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥して、2-オキソ-1-インダノンオキシム9.6gを得た。

【0142】合成例2

反応フラスコ内で、o-メチルヒドロキシアニモニウム3.3gをエタノール100mlに溶解し、酢酸ナトリウム5.6gを加えて攪拌したのち、式(i)の化合物3.2gを加えて5時間室温で攪拌した。その後蒸留水500mlを加えて、反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥して、2-メトキシイミノ-1-インダノンオキシム3.3gを得た。

【0143】実施例1

反応フラスコ内で、式(ii)の化合物1.9gをテトラフドロフラン50mlに溶解し、1-プロパンスルホニルクロライド2.9gを加えて攪拌したのち、トリエチルアミン3.0gを滴下して15分室温で攪拌した。その後蒸留水200mlを加えて、反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥して、2-メトキシイミノ-1-インダノンオキシム-1-プロパンスルホネート2.7gを得た。この化合物を(A-1)とする。

【0144】実施例2

窒素置換した乾燥フラスコ内で、式(ii)の化合物1.9gをテトラフドロフラン50mlに溶解し、1-カンファースルホニルクロライド5.0gを加えて攪拌したのち、トリエチルアミン3.0gを滴下して15分室温で攪拌した。その後蒸留水200mlを加えて、反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥

して、2-メトキシイミノ-1-インダノンオキシム-1-カンファースルホネート1.3gを得た。この化合物を(A-2)とする。

【0145】合成例3

反応フラスコ内で、o-メチルヒドロキシアニモニウム2.34gをメタノール120mlに溶解し、その溶液に酢酸ナトリウム5.90gを加えて攪拌した。その後、2-ヒドロキシイミノヘキサノン12.3gを加えて、反応混合物を室温で1時間攪拌した後、濾過により不溶物を取り除き、酢酸エチルとn-ヘキサンを1:2の比で混合した溶媒を展開溶媒として、シリカゲルカラムを用いて精製して、2-メトキシイミノ-1-シクロヘキサノンオキシムの白色結晶3.10gを得た。

【0146】実施例3

窒素置換した乾燥フラスコ内で、式(iii)の化合物1.00gをテトラヒドロフラン50mlに溶解した。この溶液に1-プロパンスルホニルクロライド1.82gを加えて攪拌したのち、トリエチルアミン1.94gを滴下し、反応混合物を室温で10分間攪拌した。その後、反応液に蒸留水を注ぎ、反応を停止した。ついでジクロロメタンで抽出を行い、有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、5重量%シュウ酸水溶液及び蒸留水で洗浄した。続いて、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、酢酸エチルとn-ヘキサンを1:3の比で混合した溶媒を展開溶媒として、シリカゲルカラムを用いて精製後、真空乾燥し、2-メトキシイミノ-1-シクロヘキサノンオキシム-1-プロパンスルホネート1.02gを得た。この化合物を(A-3)とする。

【0147】実施例4

窒素置換した乾燥フラスコ内で、ニオキシム5.69gを乾燥ピリジン50mlに溶解してこれを0℃に冷却し、1-プロパンスルホニルクロライド6.13gを加え、同温度で3.5時間攪拌した。ついで、ピバロイルクロライド6.03gを加え、反応温度を徐々に25℃まで上昇させながら更に2時間攪拌を続けた。その後、反応混合物をよく冷却した蒸留水700g中に投入して、得られた固体を分離し蒸留水でよく洗浄した。ここで得られた粗生成物をテトラヒドロフラン200mlに溶解後、2000mlの蒸留水に滴下して生成物を凝固させることを3度繰り返し、得られた固体を真空乾燥して、2-t-ブチルカルボニルオキシイミノ-1-シクロヘキサノンオキシム-1-プロパンスルホネート11.6gを得た。この化合物を(A-4)とする。

【0148】実施例5

窒素置換した乾燥フラスコ内で、ニオキシム5.69gを乾燥ピリジン50mlに溶解してこれを0℃に冷却し、1-ブタンスルホニルクロライド6.74gを加え、同温度で3.0時間攪拌した。その後、反応混合物をよく冷却した蒸留水700ml中に投入して、ジクロ

ロメタン200mlで3回抽出した。有機層を合わせ、5重量%シュウ酸水溶液150ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ml、飽和食塩水200mlの順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム15gで乾燥し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮後真空乾燥して10.6gのオイル状の粗生成物を得た。この粗生成物1.31gと2,3-ジヒドロピラン0.504gをジクロロメタン30mlに溶解し、25℃でp-トルエンスルホン酸-水和物0.42gを加え同温度で12時間攪拌を続けた。反応混合物をジクロロメタン150mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、飽和食塩水70mlの順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム5gで乾燥し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムを用いて精製後、真空乾燥して、2-(2'-テトラヒドロピラニル)オキシイミノ-1-シクロヘキサノンオキシム-1-ブタンスルホネートの白色固体1.02gを得*

装置 : 日本電子株式会社製JMS-AX505W型質量分析計
 エミッター電流 : 5mA (使用ガス: Xe)
 加速電圧 : 3.0kV
 ION MULTI : 1.3
 イオン化法 : 高速原子衝撃法 (FAB)
 検出イオン : カチオン (+)
 測定質量範囲 : 20~1500m/z
 スキャン : 30sec
 分解能 : 1500
 マトリックス : 3-ニトロベンジルアルコール

【0151】酸発生剤 (A-1) ~ (A-6) の¹H-NMR分析を、下記の条件で行った。得られたスペクトル※

装置 : 日本電子株式会社製JNM-EX270
 測定溶媒 : CDCl₃

【0152】実施例7~25、比較例1~3

表1、表2 (但し、部は重量に基づく) に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表3、表4に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜または膜厚0.1μm (但し、F₂エキシマレーザーで露光する場合) のレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、KrFエキシマレーザー照射装置 (商品名NSR-2005 EX8A、(株)ニコン製) を用い、KrFエキシマレーザー (波長248nm) をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また一部の実施例では、KrFエキシマレーザーに替えて、簡易型の電子線直描装置 (50KeV) (商品名HL700D-M (電流密度4.5A)、(株)日立製作所製) を用い、電子線をマスクパターンを介し露光量を変えて露光するか、あるいは簡易型のF₂エキシマレーザー照射装置 (Exitech社製) を用い、F₂エキシマレーザーをマスクパターンを

*た。この化合物を (A-5) とする。

【0149】実施例6

窒素置換した乾燥フラスコ内で、ジメチルグリオキシム4.64gを乾燥ピリジン50mlに溶解してこれを0℃に冷却し、1-プロパンスルホニルクロライド6.13gを加え、同温度で52時間攪拌した。ついで、ピバロイルクロライド7.32gを加え、同温度で更に60時間攪拌を続けた。その後、反応混合物をよく冷却した蒸留水700ml中に投入し、得られた固体を分離して蒸留水でよく洗浄した。ここで得られた粗生成物をシリカゲルカラムを用いて精製後、真空乾燥して、3-tert-ブチルカルボニルオキシイミノ-2-ブタノンオキシム-1-プロパンスルホネートの白色固体2.85gを得た。この化合物を (A-6) とする。

【0150】得られた化合物 (A-1) ~ (A-6) の質量分析を、下記の条件で行った。得られたスペクトルを図1~6に示す。

※ルを図7~12に示す。

介し露光量を変えて露光した。露光後、表3、表4に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23℃で60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各実施例および比較例の評価結果を、表5、表6に示す。但し、F₂エキシマレーザーで露光した場合は、レジスト皮膜の膜厚が極めて薄いため、感度および解像度のみを示した。

【0153】ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度: シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン (1L1S) を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度: 最適露光量で露光したときに解像されるレジス

トパターンの最小寸法 (μm) を解像度とした。

【0154】パターン形状：シリコンウエハー上に形成した線幅0.25 μm のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の方形状断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、 $0.85 \leq Lb/La \leq 1$ を満足するものを、パターン形状が「良」とし、この条件を満たさないものを、パターン形状が「不可」とした。

【0155】掘引き：最適露光量で露光してシリコンウエハー上に形成した線幅0.25 μm のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) のパターン形状が「良」となる組成物について、窒化シリコン基板を用いて同様にしてレジストパターンを形成し、得られた線幅0.25 μm のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の方形状断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。図13にこのような観察で見られる典型的な断面形状を示す。各例で実際に観察された断面形状において図13に示すLcとLdを測定し、 $Lc/Ld < 0.05$

を満足するものを、掘引きが「良」とし、この条件を満たさないものを、掘引きが「不可」として評価した。

【0156】ナノエッジラフネス：設計線幅0.25 μm のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) のラインパターンを走査型電子顕微鏡にて観察した。図14に観察される典型的な形状の一例を示す。図14において (イ) はレジストパターンの平面図、(ロ) はレジストパターンの側面図であり、凹凸は実際より誇張されている。各例において観察された形状について、該ラインパターンの横側面に沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と設計線幅0.25 μm との差 ΔCD を測定して、下記基準で評価した。

ΔCD が0.01 μm 未満：良好

ΔCD が0.01 μm 以上：不良

【0157】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物

他の酸発生剤 (a)

a-1：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

a-2：ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート

a-3：ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

a-4：ビス (シクロヘキシルスルフォニル) ジアゾメタン

a-5：ビス (1,4-ジオキサスピロ [4.5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン

a-6：ビス (t-ブチルスルホニル) ジアゾメタン

a-7：N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビ

シクロ [2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

【0158】樹脂 (B)

B-1：ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の34モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂 ($M_w=9,000$, $M_w/M_n=1.9$)

B-2：ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-エトキシエチル基で置換され、8モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ($M_w=10,000$, $M_w/M_n=1.1$)

【0159】B-3：ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%が1-エトキシエチル基で置換され、10モル%がt-ブチル基で置換された樹脂 ($M_w=12,000$, $M_w/M_n=1.2$)

B-4：ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の30モル%が1-シクロヘキシルオキシエチル基で置換された樹脂 ($M_w=18,000$, $M_w/M_n=1.9$)

B-5：p-ヒドロキシスチレン/スチレン/p-t-ブトキシスチレン共重合体 (共重合モル比=72:5:23, $M_w=16,000$, $M_w/M_n=1.7$)

【0160】B-6：ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の26モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ($M_w=9,000$, $M_w/M_n=1.9$)

B-7：ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%がt-ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂 ($M_w=25,000$, $M_w/M_n=1.2$)

B-8：ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の32モル%がt-ブチル基で置換された樹脂 ($M_w=15,000$, $M_w/M_n=1.7$)

【0161】B-9：p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸t-ブチル共重合体 (共重合モル比=60:20:20, $M_w=12,500$, $M_w/M_n=1.8$)

B-10：p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシスチレン/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート共重合体 (共重合モル比=72:25:3, $M_w=30,000$, $M_w/M_n=4.3$)

B-11：p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシスチレン/アクリル酸t-ブチル共重合体 (共重合モル比=70:15:15, $M_w=16,000$, $M_w/M_n=1.9$)

【0162】溶解制御剤

E-1：ジフェノール酸

E-2: 2-ヒドロキシベンゾフェノン

酸拡散制御剤

F-1: n-ドデシルジメチルアミン

F-2: トリ-n-ヘキシルアミン

F-3: 2-ベンジルピリジン

F-4: 2-フェニルベンズイミダゾール

F-5: トリエタノールアミン

F-6: トリ-n-オクチルアミン

溶剤

S-1: 乳酸エチル

S-2: エトキシプロピオン酸エチル

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-4: 2-ヘプタノン

【0163】〔II〕ネガ型感放射線性樹脂組成物

他の酸発生剤(a)

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

* 【表1】

	<u>酸発生剤(部)</u>		<u>樹脂(B)</u> (部)	<u>溶解制御剤</u> (部)	<u>酸拡散制御剤</u> (部)	<u>溶剤</u> (部)
	A成分	a成分				
実施例						
7	A-4(5)	-	B-1(65) B-6(35)	-	F-2(0.85)	S-3(650)
8	A-1(5)	-	B-1(70) B-6(30)	-	F-1(0.75)	S-1(195) S-3(455)
9	A-4(3)	a-2(2) a-3(2)	B-9(100)	-	F-2(0.45) F-4(0.15)	S-1(455) S-2(195)
10	A-2(4) A-6(2)	-	B-6(80) B-7(20)	-	F-3(0.45)	S-1(195) S-3(455)
11	A-6(5)	-	B-6(100)	-	F-4(0.20) F-5(0.20)	S-1(455) S-2(195)
12	A-1(3) A-2(2)	-	B-2(100)	E-1(5)	F-5(0.70)	S-1(195) S-3(455)
13	A-3(6)	-	B-3(100)	-	F-5(0.30) F-6(0.40)	S-1(195) S-3(455)
14	A-4(5.5)	-	B-4(70) B-6(30)	-	F-1(0.90)	S-1(195) S-3(455)
15	A-1(3)	a-7(6)	B-5(100)	-	F-4(0.50)	S-1(455) S-3(195)
16	A-6(3)	a-2(3) a-7(3)	B-11(100)	-	F-3(0.20) F-4(0.40)	S-1(455) S-2(195)
17	A-4(3)	a-2(1)	B-1(50) B-6(50)	E-2(5)	F-4(0.20) F-6(0.30)	S-4(650) S-3(195)
18	A-4(2)	a-1(1) a-7(6)	B-10(100)	-	F-4(0.50)	S-1(455) S-3(195)
19	A-3(2) A-4(2)	a-6(2)	B-2(100)	-	F-3(0.45)	S-3(650)
20	A-1(4)	a-1(0.5) a-4(2)	B-3(100)	-	F-1(0.80)	S-1(195) S-3(455)
21	A-1(3.5) A-2(2.5)	a-2(1) a-5(2)	B-2(60) B-3(40)	-	F-4(0.25) F-5(0.10)	S-1(195) S-3(455)
22	A-1(4)	a-1(2)	B-5(100)	-	F-1(0.50) F-5(0.15)	S-1(455) S-3(195)
23	A-4(4)	a-1(2)	B-1(80) B-8(20)	-	F-6(0.85)	S-1(195) S-3(455)
比較例						
1	-	a-4(6)	B-1(65) B-6(35)	-	F-6(0.35)	S-3(650)
2	-	a-2(2) a-3(2)	B-9(100)	-	F-2(0.35)	S-1(455) S-2(195)

【0165】

【表2】

* アルカリ可溶樹脂(C)

C-1: ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (Mw=7,500)

C-2: p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体(共重合モル比=80:20, Mw=4,000)

架橋剤(D)

D-1: ジメトキシメチルウレア(商品名MX290、三和ケミカル(株)製)

D-2: テトラメトキシメチルグリコールウリル(商品名CYMEL1174、三井サイアナミッド(株)製)

酸拡散制御剤

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

溶剤

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

【0164】

	酸発生剤(部)		アルカリ可溶 樹脂(C)(部)	架橋剤(D) (部)	酸拡散制御剤溶剤 (部)	
	A成分	a成分			(部)	(部)
実施例						
24	A-1(3)	-	C-1(50)	D-1(7)	F-1(0.90)	S-1(420)
	A-2(3)		C-2(50)			S-2(180)
25	A-4(6)	-	C-1(50)	D-2(7)	F-2(0.85)	S-1(420)
			C-2(50)			S-2(180)
比較例						
3		a-1(3)	C-1(50)	D-1(7)	F-8(0.50)	S-1(420)
			C-2(50)			S-2(180)

【0166】

* * 【表3】

実施例	PB		露光光源	PEB	
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)
7	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90
8	100	60	KrF エキシマレーザー	110	60
9	130	90	KrF エキシマレーザー	130	90
10	100	90	KrF エキシマレーザー	110	90
11	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90
12	100	90	KrF エキシマレーザー	100	90
13	80	90	KrF エキシマレーザー	90	90
14	100	90	KrF エキシマレーザー	100	90
15	130	60	KrF エキシマレーザー	130	90
16	130	60	KrF エキシマレーザー	120	90
17	100	90	KrF エキシマレーザー	110	90
18	130	90	KrF エキシマレーザー	130	90
19	80	60	KrF エキシマレーザー	90	60
20	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90
21	100	90	KrF エキシマレーザー	110	90
22	130	90	電子線	110	90
23	100	90	F ₂ エキシマレーザー	110	90
比較例					
1	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90
2	130	90	KrF エキシマレーザー	110	90

【0167】

※ ※ 【表4】

実施例	PB		露光光源	PEB	
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)
24	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90
25	90	90	KrF エキシマレーザー	90	90
比較例					
3	90	90	KrF エキシマレーザー	90	90

【0168】

【表5】

	感度	解像度 (μm)	パターン形状	掘引き	ラフネス
実施例					
7	32mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
8	33mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
9	35mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
10	32mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
11	31mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
12	35mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
13	30mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
14	32mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
15	32mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
16	33mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
17	34mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
18	35mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
19	34mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
20	31mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
21	32mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
22	4 $\mu\text{C/cm}^2$	0.21 μm	良	良	良好
23	20mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	-
比較例					
1	36mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	不良
2	34mJ/cm ²	0.23 μm	良	不可	不良

【0169】

【表6】

	感度	解像度 (μm)	パターン形状	ラフネス
実施例				
24	43mJ/cm ²	0.22 μm	良	良好
25	40mJ/cm ²	0.22 μm	良	良好
比較例				
3	45mJ/cm ²	0.22 μm	良	不可

【0170】

【発明の効果】本発明のスルホニル構造を有する化合物は、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザあるいはF₂エキシマレーザ、EUVに代表される遠紫外線、あるいは電子線等に感応する酸発生剤として、優れた熱安定性を有している。また、これを感放射線性酸発生剤として用いた、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物からは、高感度であり、かつ表面ならびに側壁の平滑性に優れたレジストパターンが得られる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。

【0171】

30 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図2】実施例2で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図3】実施例3で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図4】実施例4で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図5】実施例5で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図6】実施例6で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図7】実施例1で得たスルホニル構造を有する化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図8】実施例2で得たスルホニル構造を有する化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図9】実施例3で得たスルホニル構造を有する化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

50 【図10】実施例4で得たスルホニル構造を有する化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

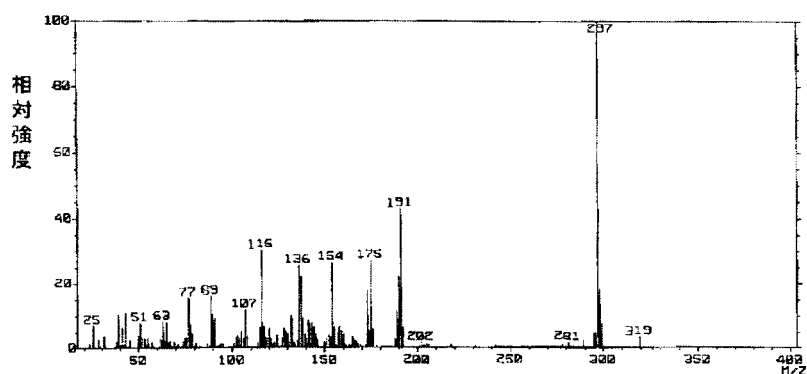
【図11】実施例5で得たスルホニル構造を有する化合物の ^1H -NMR分析の測定結果を示す図である。

【図12】実施例6で得たスルホニル構造を有する化合物の ^1H -NMR分析の測定結果を示す図である。 *

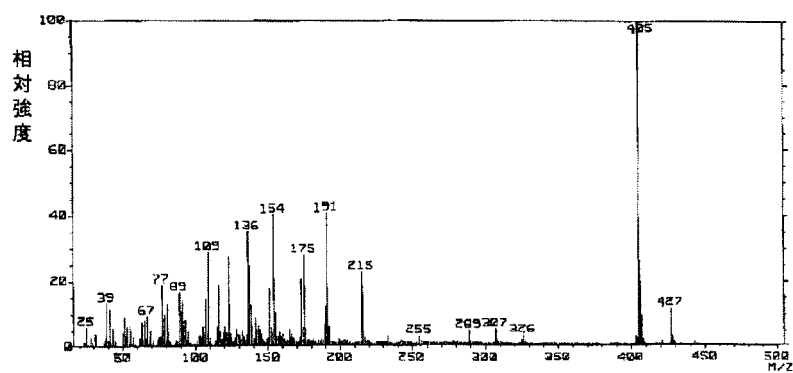
* 【図13】裾引きの評価要領を説明する図である。

【図14】ナノエッジラフネスの評価要領を説明する図である。

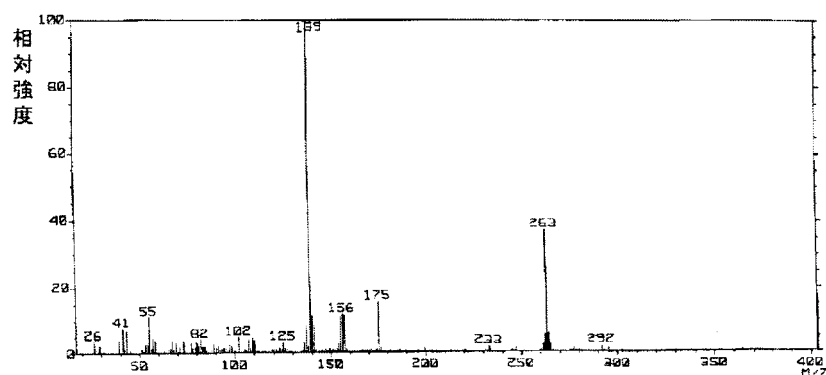
【図1】



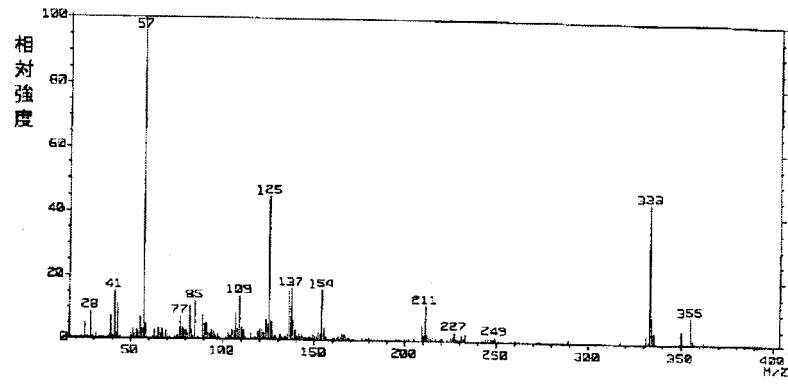
【図2】



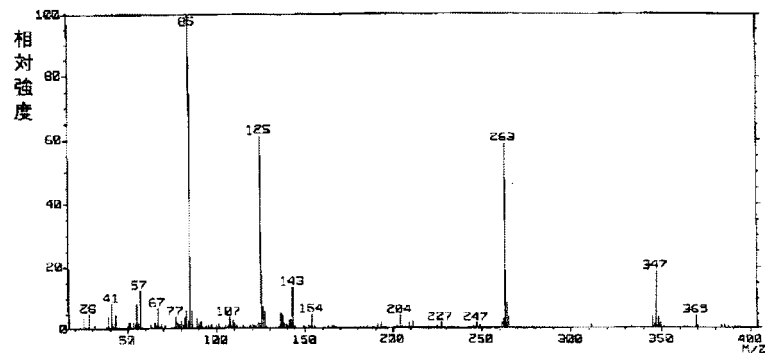
【図3】



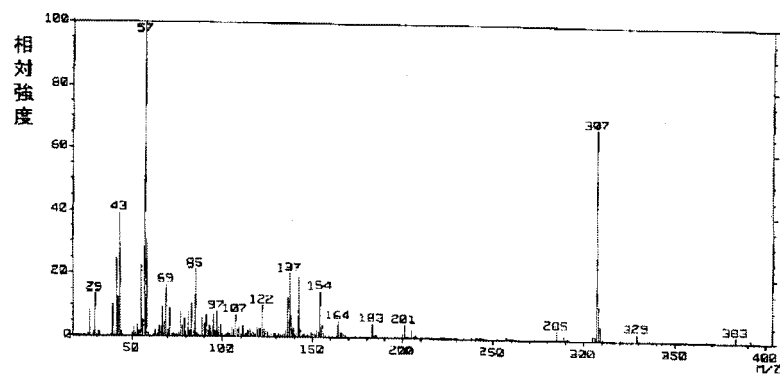
【図4】



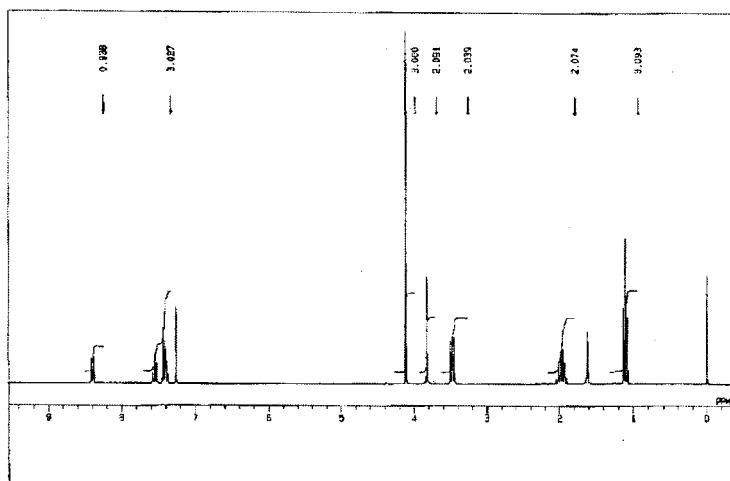
【図5】



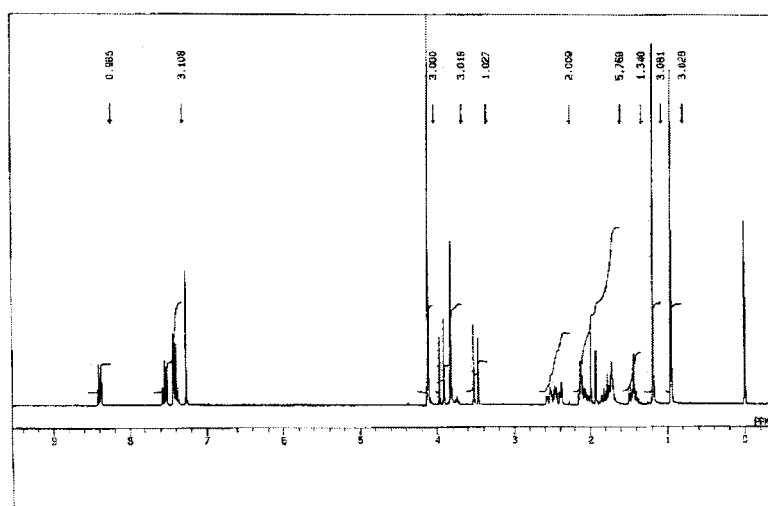
【図6】



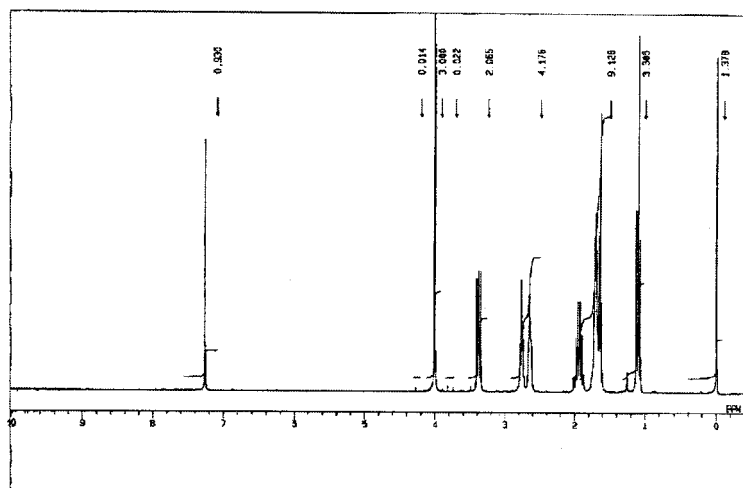
【図7】



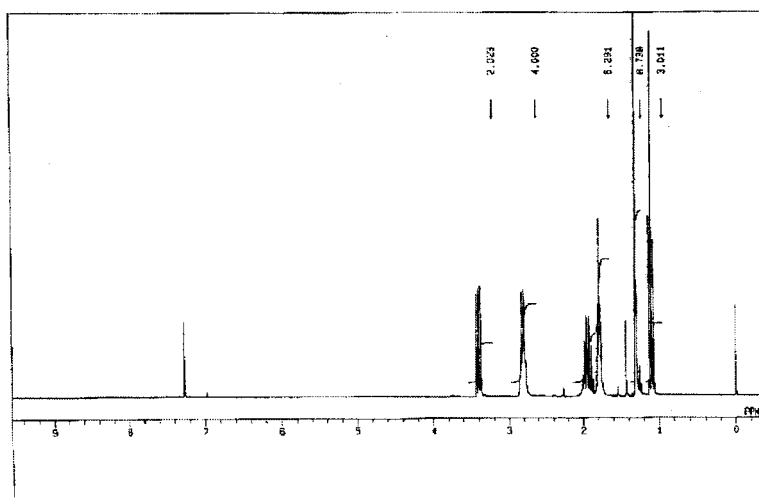
【図8】



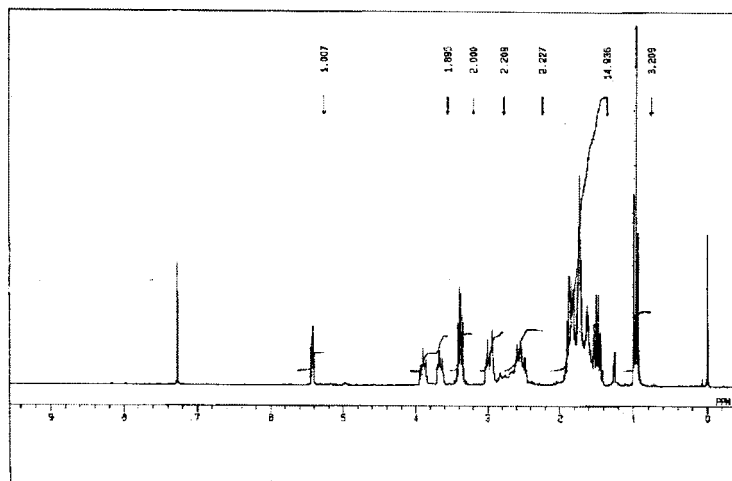
【図9】



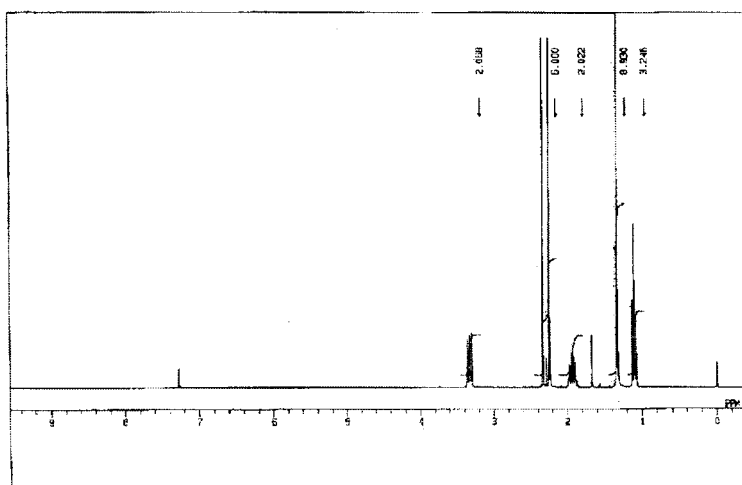
【図10】



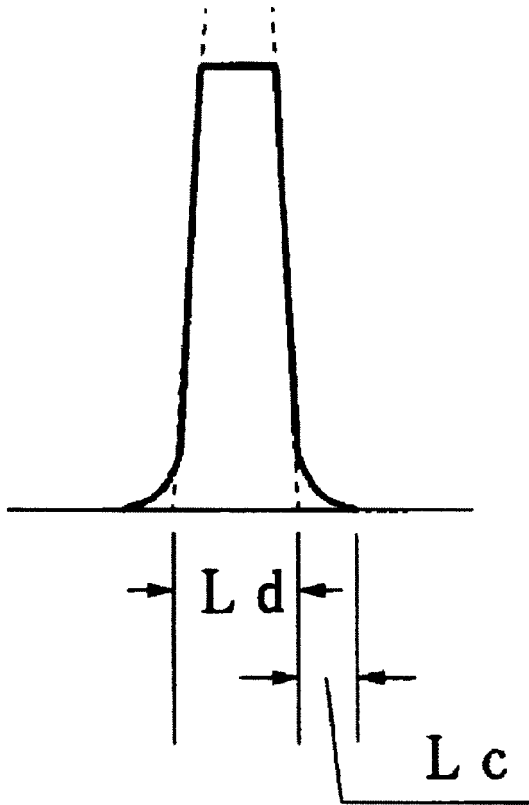
【図11】



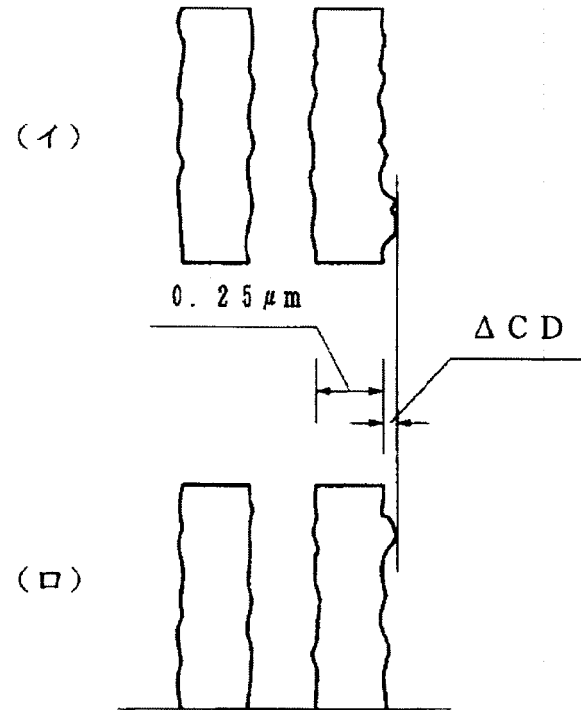
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 江幡 敏
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 王 勇
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
Fターム(参考) 2H025 AB16 AC03 AC08 AD01 AD03
BE00 BE10 BG00 CB42 CC17
FA17
4H006 AA01 AA03 AB99

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055341

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

C07C381/00
G03F 7/004
G03F 7/038
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-248430

(22)Date of filing : 17.08.2001

(71)Applicant : JSR CORP

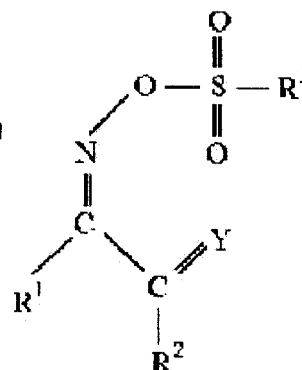
(72)Inventor : SHIRAKI SHINJI
YOKOYAMA KENICHI
EHATA SATOSHI
O ISAMU
SHIMOKAWA TSUTOMU

(54) COMPOUND HAVING SULFONYL STRUCTURE, RADIATION-SENSITIVE ACID GENERATING AGENT PRODUCED BY USING THE SAME, POSITIVE-TYPE RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND NEGATIVE-TYPE RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having a sulfonyl structure, giving excellent resist pattern and useful as an acid generating agent sensitive to active radiation such as far ultraviolet radiation, a radiation-sensitive acid generating agent produced by using the compound and a positive-type or negative-type chemical-amplification radiation-sensitive resin composition.

SOLUTION: The compound having a sulfonyl structure is expressed by general formula I [R1 to R3 are each H, a 1-20C substituted/unsubstituted alkyl or alkenyl or a substituted/unsubstituted aryl or heteroaryl; and Y is O, S, =N-R4, =N-OR4, =N-N-R5 or the like (R4 and R5 are each same as R1 to R3)]. Concrete example of the compound of general formula I is 2-methoxyimino-2-indanonoxime-1-propanesulfonate.



(1)